文章编号：1004-0609(2014)06-1486-08

Mg(In)固溶体的微观结构与储氢性能

钟海长[1]，王 辉[2]

(1. 厦门理工学院 材料科学与工程学院，厦门 361024；
2. 华南理工大学 材料科学与工程学院，广州 510640)

摘 要：采用烧结−球磨方法制备了不同成分的 Mg(In)固溶体合金。利用 X 射线衍射分析合金的相组成和吸/脱氢过程的相转变，并用 Rietveld 方法精确测定 Mg(In)固溶体的晶格常数；通过 SEM 观察样品的微观形貌及其相分布；吸/脱氢性能采用 Sievert 方法进行测试，并用差热分析准确测定合金的脱氢温度。结果表明：In 固溶到 Mg 晶格中使 Mg 的晶格常数减小；Mg(In)固溶体氢化分解成 MgH_2 和金属间化合物 Mg_xIn_y，脱氢后可逆地回到 Mg(In)固溶体。Mg(In)固溶体吸/脱氢可逆相变与界面合金化有效降低了合金的脱氢反应焓，从而降低了合金脱氢温度，并提高了合金的吸/脱氢动力学性能。与纯 Mg 相比，Mg(In)固溶体的吸/脱氢平台压提高，吸/脱氢滞后减小。
关键词：Mg(In)固溶体；可逆相变；界面合金化；微观结构；储氢性能
中图分类号：TG139.7 **文献标志码**：A

Microstructure and hydrogen storage properties of Mg(In) solid solution

ZHONG Hai-chang[1], WANG Hui[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;
2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Mg(In) solid solutions with different compositions were prepared by sintering and ball milling method. X-ray diffraction was used to analyze the phases and phase transition of the alloys during the hydriding and dehydriding process. Lattice constants of Mg(In) solid solution were accurately calculated by Rietveld method. Morphology and phase distribution of the samples were observed by SEM. The hydrogen absorption and desorption performances of the alloys were measured by Sievert method, and dehydriding temperatures were determined by DSC tests. The results show that the lattice constants of Mg are reduced by dissolving of In, and that Mg(In) solid solutions were hydrogenated to MgH_2 and intermetallic compounds Mg_xIn_y, which reversibly return to Mg(In) solid solution after dehydrogenation. The reversible hydriding and dehydriding phase transitions of Mg(In) solid solutions and interfacial alloying effectively reduce the dehydriding enthalpy, thus lowering the dehydriding temperature and improving the hydriding and dehydriding kinetics of the Mg(In) solid solutions. The plateau pressure of Mg(In) solid solutions is improved and the hydriding and dehydriding lag is reduced compared with those of pure Mg.
Key words: Mg(In) solid solution; reversible phase transition; interfacial alloying; microstructure; hydrogen storage property

---

镁作为储氢材料具有高的质量储氢密度(7.6%，质量分数)和体积储氢密度(1.4 kg/L)，并且价格低廉，被认为是对燃料电池汽车供氢的理想储氢介质[1]。众多研究者针对改善镁的吸放动力学性能和降低镁氢化物热力学稳定性开展了大量的研究工作，并取得了重要进展[2]。归纳起来改善镁储氢性能的方法主要有合金

基金项目：福建省教育厅教育科研 A 类项目(JA13244)； 清洁能源材料广东省普通高校重点实验室开放基金项目(KLB11003)
收稿日期：2013-10-20；**修订日期**：2014-02-23
通信作者：钟海长，讲师，博士；电话：0592-6291326；E-mail: Haichangchung@gmail.com

化[3−4]、纳米化[5]、添加高效催化剂[6]、调整吸/脱氢反应路径[7]、与其他储氢材料复合[8]，以及制备方法改进[9−11]。目前，在改善动力学性能方面取得了较大的突破，但 MgH_2 的热力学稳定性依然过高。研究表明纳米化，如采用气相沉积制备 Mg/MgH_2 纳米线、球磨制备 Mg/MgH_2 纳米颗粒、纳米限域和其他物理/化学方法制备具有纳米结构的 Mg/MgH_2，可降低氢化物热力学稳定性，从而降低脱氢反应焓[5, 12−13]。合金化是调节合金吸/脱氢反应焓的传统方法，如 Mg 和 Ni 合金化生成金属间化合物 Mg_2Ni，其吸/脱氢反应焓显著降低至 64.5 kJ/mol[3, 14]。但 Mg-Ni 合金化完全改变了 Mg 的晶体结构，导致合金的储氢量显著降低为 3.6%。$Mg_{17}Al_{12}$、Al_3Mg_2 和 Mg_2Cu 等合金也存在类似的问题[15]。调整 Mg 的吸/脱氢反应路径同样可以显著降低吸/脱氢反应焓，如添加 Si 使 MgH_2 脱氢生成 Mg_2Si，对应的脱氢反应焓为 36.4 kJ/mol。然而化合物 Mg_2Si 过于稳定，难以氢化分解成 Mg 和 Si，导致体系的可逆性差、可逆储氢量损失严重[7]。Mg 和 $LiBH_4$ 等储氢材料复合，体系的脱氢反应焓降低，但体系的可逆性同样有待提高[16]。

最近，通过添加合金元素形成镁的固溶体调节吸/脱氢反应焓受到了广泛的关注[4, 17−18]。该方法在保持镁晶体结构不变的基础上，添加合金元素对合金的成分和微观结构进行调控，实现了降低反应焓的同时保持了较高的储氢量。遗憾的是多数镁的固溶体在氢化过程中发生歧化反应，如 $Mg_{12}YNi$ 过饱和固溶体合金氢化分解成 MgH_2、Mg_2NiH_4 和 $YH_{2−3}$，导致镁的固溶体结构不可逆[17]。因此，探索可逆的镁基固溶体储氢材料体系，研究其吸/脱氢反应机理及其对储氢性能的影响具有非常重要的理论和实际意义。为此，本文作者在 Mg(In)固溶体可逆体系基础上，进一步研究了 In 对 Mg 微观结构的影响和不同成分 Mg(In)固溶体的储氢性能。

1　实验

将 Mg(99.8%，质量分数)和 In(99.99%，质量分数)粉按摩尔比 98:2、95:5 和 90:10 配置合金样品，分别记作 $Mg_{0.98}In_{0.02}$、$Mg_{0.95}In_{0.05}$ 和 $Mg_{0.9}In_{0.1}$。将称量好的样品先在行星式球磨机(南京大学制造，QM−3SP2)上进行混粉，然后将混合均匀的粉末压成坯样在氩气保护下进行预烧结处理，烧结坯样破碎后再在行星式球磨机上进行球磨。不锈钢磨球与样品的质量比为 20:1，球磨转速设定为 200 r/min，正转和反转交替进行。用于对比的纯 Mg 采用相同的球磨工艺进行球磨。X 射线衍射分析在 Philips X'Pert X 射线衍射仪上进行，X 射线光源为铜靶 Cu K_α (λ=1.54060 Å)。样品测试前，先用高纯 Si(＞99.999%)对衍射仪的光路系统进行零点校正。晶格常数采用 Rietveld 方法用 Rietan2000 程序进行计算[19]。样品的微观形貌、相分布及成分利用 Zeiss Supera40 场发射扫描电镜观察分析。储氢性能采用 Sievert 方法在美国先进材料公司生产的储氢性能测试仪(AMC)上进行测试，性能测试前样品先进行了活化处理。脱氢温度利用差示扫描量热法(DSC/TG，NETZSCH STA 449 C)进行测量。

2　结果与讨论

2.1　Mg(In)固溶体的微观结构和吸/脱氢过程的相转变

图 1 所示为球磨不同时间的 Mg-In 合金和纯 Mg 的 XRD 谱。其中，图 1(b)所示为 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 球磨 10 h 后的 XRD 谱，物相分析结果表明，样品由 Mg、Mg_5In_2 和 Mg_2In 三相组成，说明球磨过程中 In 与 Mg 反应生成了金属间化合物。将球磨时间继续延长至 50 h，如图 1(c)所示，金属间化合物 Mg_5In_2 和 Mg_2In 的衍射峰均完全消失，只剩下 Mg 的衍射峰，说明延长球磨时间可使金属间化合物 Mg_5In_2 和 Mg_2In 分解，并与 Mg 反应形成 Mg(In)固溶体。球磨过程中 Mg 和 In 先形成 Mg-In 金属间化合物，然后与 Mg 反应生成 Mg(In)固

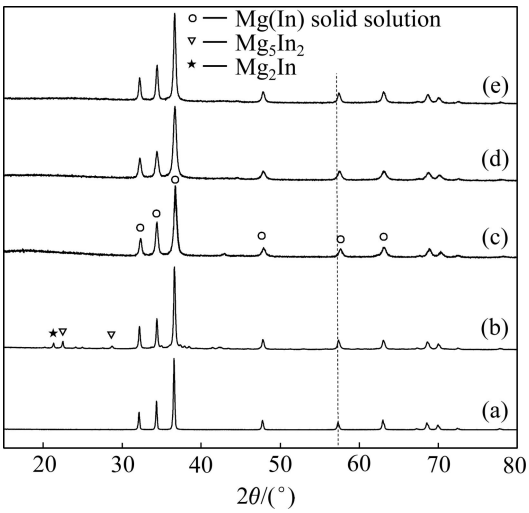


图 1　球磨后 Mg-In 合金和 Mg 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of ball milled Mg-In alloys and Mg: (a) Mg; (b) $Mg_{0.9}In_{0.1}$, 10 h; (c) $Mg_{0.9}In_{0.1}$, 50 h; (d) $Mg_{0.95}In_{0.05}$, 50 h; (e) $Mg_{0.98}In_{0.02}$, 50 h

溶体的形成机制，可能与 In 的熔点低和质软导致 In 难于分散有关。图 1(d)和图 1(e)所示分别是球磨 50 h 后 $Mg_{0.95}In_{0.05}$ 和 $Mg_{0.98}In_{0.02}$ 的 XRD 谱，两者均只有 Mg 的衍射峰。因此，$Mg_{0.9}In_{0.1}$、$Mg_{0.95}In_{0.05}$ 和 $Mg_{0.98}In_{0.02}$ 球磨 50 h 后均生成了单相的 Mg(In)固溶体。另外，从图 1 中虚线所标示位置(Mg 的衍射峰)的对比可以发现，$Mg_{0.98}In_{0.02}$、$Mg_{0.95}In_{0.05}$ 和 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 与纯 Mg(见图 1(a))相比，衍射峰向高角度漂移，并且随着 In 含量增加，衍射峰向高角度漂移量增大。2θ 增大，说明晶格常数减小，即 In 固溶到 Mg 晶格后生成 Mg(In)固溶体的晶格常数减小。

为了进一步分析 In 原子固溶对 Mg 微观结构的影响，采用 Rietveld 全谱拟合方法对球磨 50 h 后 $Mg_{0.98}In_{0.02}$、$Mg_{0.95}In_{0.05}$ 和 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 合金的 XRD 谱进行拟合。样品中掺入高纯 Si(99.999%)作为内标，以准确计算 Mg(In)固溶体的晶格常数。Rietveld 拟合过程中 Si 的晶格常数固定为其常温下的值 0.543054 nm，先对衍射仪系统的零点漂移进行修正，然后将系统零点漂移固定，对 Mg(In)固溶体的 XRD 谱进行进一步拟合，从而精确计算出 Mg(In)固溶体的晶格常数。图 2 所示为 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金添加 Si 作为内标进行 Rietveld 拟合的图形化结果输出。由图 2 可以看到，理论计算谱(— Cal)与实验谱(+ Obs)相当吻合，说明各项拟合参数的理论值与实际值非常接近。评价拟合结果优劣程度的可靠性因子(R_{wp})和优度因子(S)分别为 13.0%和 1.9，也说明拟合结果的可靠性较高。表 1 所列为 Rietveld 全谱拟合求得不同成分 Mg(In)固溶体和纯 Mg 的晶格常数及拟合结果的评价因子。从表 1 可以看到，$Mg_{0.98}In_{0.02}$、$Mg_{0.95}In_{0.05}$ 和 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体的晶格常数均小于纯 Mg 的，并且随着 In 含量增加，Mg(In)固溶体的晶格常数减小，这一结果与图 1 中不同固溶度 Mg(In)固溶体的衍射峰向高角度漂移量不同的结果相一致。非常有趣的是，虽然 In 原子半径(0.166 nm)比 Mg 原子半径(0.160 nm)大，但 In 原子部分替代 Mg 原子形成 Mg(In)固溶体后的晶格常数反而减小。导致这一奇异结果的原因可能是 Mg 和 In 原子的电负性差别比较大，分别为 1.23 和 1.7。因此，当 In 原子部分替代晶体点阵中的 Mg 原子后，近临原子间相互作用的吸引力增强，从而导致 Mg(In)固溶体的晶胞发生收缩。

图 3 所示为 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金吸氢状态和脱氢后的 XRD 谱。从图 3(a)可以看到 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 氢化后由 β''、Mg_2In 和 MgH_2 三相所组成，说明 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金氢化过程中发生了分解。需要指出的是，图 3(a)所示为 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金在 615 K 氢化后缓冷至室温的 XRD 谱。原位 X 射线衍射表明，高于 573 K 进行氢化时，Mg(In)固溶体将分解成 MgH_2 和高温相 β[4]。因此，可以推断图 3(a)中的 β''和 Mg_2In 应当是由高温

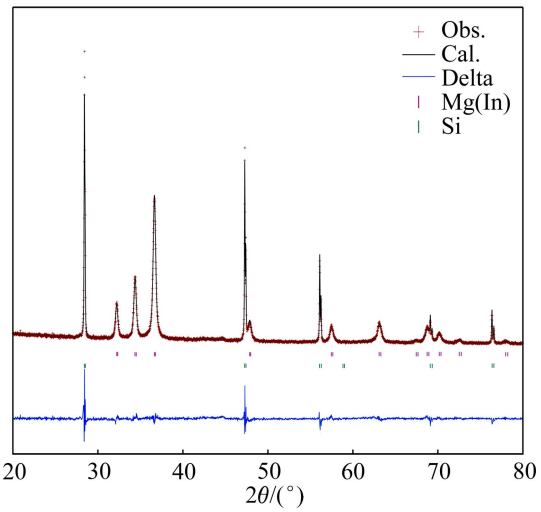


图 2 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 球磨 50 h 后添加 Si 作为内标的 Rietveld 拟合结果

Fig. 2 Rietveld refinement results of $Mg_{0.9}In_{0.1}$ milled for 50 h and adding Si as interior label

表 1 Reitveld 拟合得到不同 In 含量 Mg(In)固溶体和 Mg 的晶格常数及拟合因子

Table 1 Lattice constants of Mg(In) solid solutions with different In contents and Mg achieved by Rietveld refinement and refinement factors

Mg(In) solid solution	Lattice constant/nm		R_p/%	R_{wp}/%	S
	a	c			
$Mg_{0.9}In_{0.1}$	0.31929(6)	0.52061(7)	9.14	13.0	1.9
$Mg_{0.95}In_{0.05}$	0.32027(2)	0.52086(3)	6.6	8.6	1.1
$Mg_{0.98}In_{0.02}$	0.32077(1)	0.52106(2)	6.2	8.1	1.2
Pure Mg	0.32113(1)	0.52140(2)	8.1	11.9	1.2

R_p is residual factor; R_{wp} is weighted residual factor; and S is goodness of fit.

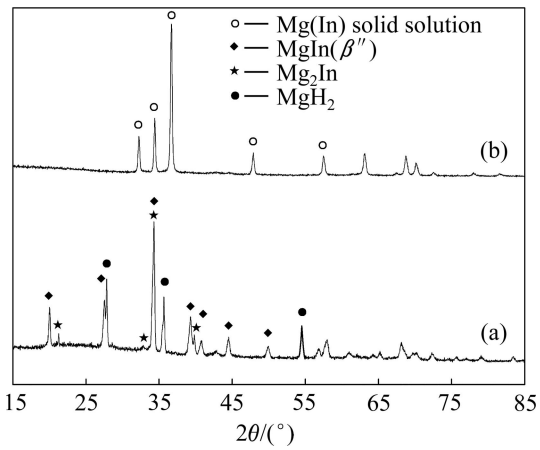


图 3　$Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金氢化和脱氢后的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of hydrogenated (a) and dehydrogenated (b) $Mg_{0.9}In_{0.1}$ solid solution alloy

的 β 相在降温过程中分解形成的，即 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金在 615 K 氢化应当是直接分解为 MgH_2 和 β 相。图 3(b)所示为在 615 K 充分脱氢后 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 合金的 XRD 谱。对比图 3(a)中氢化状态下的 XRD 谱可以发现，伴随着 MgH_2 的分解，β''和 Mg_2In 也全部消失，只剩下 Mg 的衍射峰，表明脱氢后的 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 合金重新回到了固溶体。In 含量较低的 $Mg_{0.98}In_{0.02}$ 和 $Mg_{0.95}In_{0.05}$ 固溶体合金氢化过程的相转变与 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 的相同，脱氢后同样可逆地回到固溶体。因此，Mg(In)固溶体合金的氢化反应是完全可逆的。

图 4 所示为 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 合金不同状态下的微观形貌、相分布和能谱分析结果。图 4(a)所示为球磨 50 h 后的背散射像，只有一种相衬度。据此可推断 In 已经固溶到 Mg 晶格中形成了 Mg(In)固溶体，这与前面的 XRD 谱分析结果一致。微区成分分析结果(见图 4(b))显示，球磨后合金中 Mg 和 In 的摩尔分数分别为 84.68%和 15.32%，考虑到不同原子序数对能谱分析结果的影响，可以认为球磨后合金的成分与初始成分基本一致。从图 4(a)还可以看到，烧结−球磨方法制备的 Mg(In) 固溶体合金粉末颗粒形状并不规则，颗粒尺寸

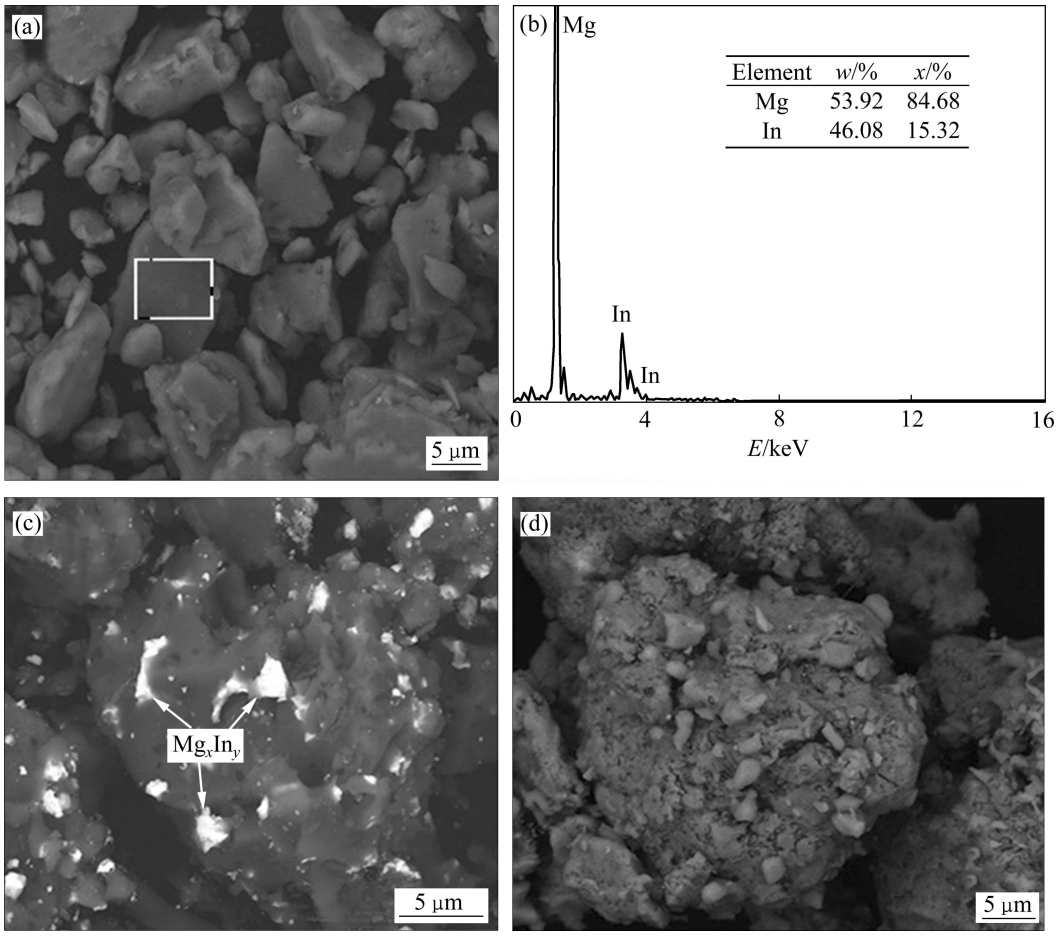


图 4　不同状态下 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 合金的微观形貌、相分布和 EDS 分析结果

Fig. 4　Microstructure and phase distribution of $Mg_{0.9}In_{0.1}$ alloy at different states and EDS analysis results: (a), (b) Before hydriding and dehydriding; (c) As-hydrogenated; (d) As-dehydrogenated

分布也不均匀，多数为几微米的量级，也有部分颗粒超过 10 μm。将球磨样品(见图 4(a))与经过吸/脱氢循环后的样品(见图 4(c)和(d))进行对比可以发现，图 4(a)中的大颗粒实际上是由许多小颗粒组成，即球磨过程中粉末样品发生了粘连。图 4(c)所示为 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 合金吸氢状态下的背散射电子像，灰色基体为 MgH_2，箭头所标示的亮白色分散镶嵌在 MgH_2 基体中的颗粒则是由高温相 β 分解形成的金属间化合物 Mg_xIn_y(即 XRD 谱分析中的 Mg_2In 和 β'')。金属间化合物 Mg_xIn_y 的分布不均匀，且出现明显的团簇现象，这与 Mg(In)固溶体的氢化分解过程有关[4]。图 4(d)所示的 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 合金脱氢后的背散射电子像与吸氢前的相似，只有一种相衬度，进一步证实了 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 合金脱氢后可逆地回到了固溶体。

根据上述 XRD 和 SEM 分析结果，Mg(In)固溶体合金的可逆吸/脱氢反应可表示为

$$\mathrm{Mg(In)+H_2 \underset{}{\overset{\text{High temperature}}{\rightleftharpoons}}}$$

$$\mathrm{MgH_2+\beta \overset{\text{Low temperature}}{\rightleftharpoons} MgH_2+Mg_xIn_y} \quad (1)$$

2.2 Mg(In)固溶体的储氢性能

图 5 所示为 MgH_2 和不同 In 含量 Mg(In)固溶体氢化后加热分解的 DSC 曲线。纯 MgH_2 和氢化后的 $Mg_{0.95}In_{0.05}$ 及 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金以 5 K/min 的加热速率进行加热，发生热分解的峰值温度分别为 702、670 和 660 K。与纯 MgH_2 相比，$Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金的脱氢温度降低了 42 K。从图 5 中的 DSC 分析结果还可以看到，Mg(In)固溶体的脱氢温度随其固溶度的增加而减小，这说明不同 In 含量对降低 MgH_2 脱氢温度的作用效果不同。

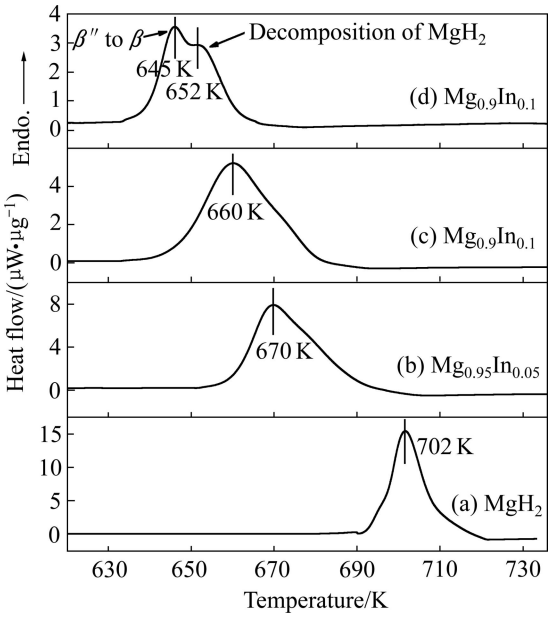


图 5 纯 MgH_2、$Mg_{0.95}In_{0.05}$ 和 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 热分解脱氢的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of thermal dehydrogenation of pure MgH_2, $Mg_{0.95}In_{0.05}$ and $Mg_{0.9}In_{0.1}$: (a), (b), (c) Heating at rate of 5 K/min; (d) Heating at rate of 2 K/min

图 5(d)所示为氢化后的 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金以 2 K/min 的加热速率进行加热脱氢的 DSC 曲线。曲线中有两个部分重叠的吸热峰，对应的峰值温度分别为 645 和 652 K。根据 Mg(In)固溶体脱氢过程的原位 X 射线衍射结果，并结合 Mg-In 二元相图，可以推断 645 K 的吸热峰是低温相 β''转变为高温相 β 的吸热反应；652 K 的吸热峰则是 MgH_2 与高温相 β 反应生成 Mg(In)固溶体并释放氢气的脱氢反应。由于加热速度快，两个反应发生重叠，因而图 5(b)和(c)所示曲线中只呈现一个宽化的吸热峰。图 5(b)中 $Mg_{0.95}In_{0.05}$ 合金脱氢结束温度与图 5(a)中纯 MgH_2 起始脱氢温度相接近，可能是由于样品颗粒较大，颗粒内部 MgH_2 受 In 的影响小，保持了较高的热稳定性。据此推断细化粉末样品并改善 β 相的均匀性将有利于提高合金的脱氢性能。

另外，从图 5 中的 DSC 分析结果还可以大致看出 $Mg_{0.95}In_{0.05}$ 及 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 合金中 MgH_2 分解对应的吸热峰的面积小于纯 MgH_2 吸热分解的峰面积，说明合金中 MgH_2 分解所需的反应热降低。从 Mg-In 二元相图可知，Mg(In)固溶体相区与 β 相区相邻，所以 β 相容易与 Mg 反应转变为 Mg(In)固溶体。而 MgH_2 分解正好为 β 相转变为 Mg(In)固溶体提供 Mg。因此，高温相 β 相形成后，MgH_2 与 β 相之间的界面合金化速度加快，从而加速了 MgH_2 分解，并可逆地转变为 Mg(In)固溶体，促使 MgH_2 的脱氢温度降低。

图 6 所示为 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金和纯 Mg 不同温度下的等温吸/脱氢循环 PCI 曲线。由图 6 可以看到纯 Mg 在 596 K 进行脱氢时，需要在接近真空的条件下才开始缓慢分解释放出氢气，然后脱氢压力逐渐升高至接近其平台压。这说明纯 MgH_2 开始分解需要克服比较高的形核能垒，但 MgH_2 的热分解一旦被激活，脱氢反应就可以比较容易进行。有研究者认为，Mg 在纯净的 MgH_2 表面形核困难，然而当 Mg 在 MgH_2 的表面形核完成后，由于 MgH_2 转变成 Mg 引起的晶胞体积变化产生的应力作用在近邻的 MgH_2 晶格上，将可以促进 MgH_2 分解[20]。因此，纯 MgH_2 的 PCI 曲线中有一个比较大的滞后。另外，随着脱氢温度的升高，Mg 的吸/脱氢滞后减小，表明高温下 MgH_2 的热分解反应容易被激活，即脱氢动力学性能提高。这可能与高温下氢原子的扩散速率提高有关。不同于纯 Mg，$Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金在脱氢测试过程中，随着环

境氢压的减小，在高于其平台压就有少量的氢气放出，表现为图 6 中 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金的脱氢 PCI 曲线在平台区之上有明显的斜率。可能是由于受到高温相 β 的影响，与 β 相接触界面上 MgH_2 的稳定性降低，使其在高于平衡压下便发生分解放出氢气。图 6 中 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金的 PCI 曲线没有明显的滞后，表明合金具有良好的动力学性能。如前所述，β 相转变为 Mg(In)固溶体将消耗 MgH_2 分解产生的 Mg。从化学反应平衡的角度来看生成物的消耗将有利于反应向正向进行。因此，β 相与 Mg 反应生成 Mg(In)固溶体无疑促进了 MgH_2 分解。其次，合金中大量的相界面、晶界和各种缺陷为 H 的扩散提供通道也促进了动力学性能的改善[21]。

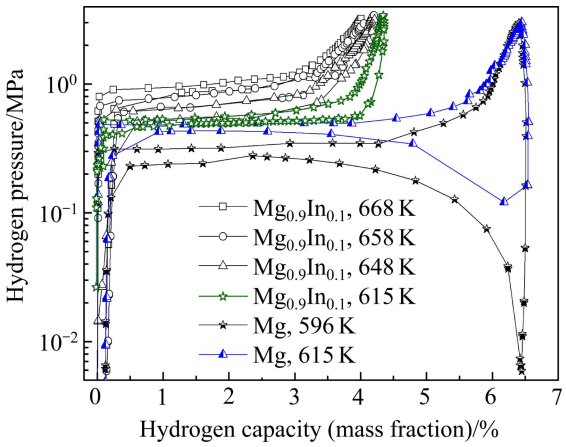


图 6　$Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金和纯 Mg 在不同温度下的 PCI 曲线

Fig. 6　PCI curves of $Mg_{0.9}In_{0.1}$ solid solution alloy and pure Mg at different temperatures

将 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金和纯 Mg 在相同温度 615 K 的 PCI 进行对比发现，$Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金的吸/脱氢平台压比纯 Mg 的高。氢化物的脱氢平台压与其热力学稳定性相关，由可逆稳定性原理可知，氢化物热力学稳定性越高，平台压越低。$Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金的吸/脱氢平台压提高，说明合金中 MgH_2 的热力学稳定性降低。氢化物的脱氢热力学性质通常用吸/脱氢反应焓来表征。为了确定 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金的吸/脱氢热力学性质的变化，利用 vant' Hoff 方程(式(2))计算合金的脱氢反应焓变(ΔH)和熵变(ΔS)。

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_0}\right)=\frac{\Delta H}{RT}-\frac{\Delta S}{R} \tag{2}$$

式中：p_0 为标准大气压；R 为摩尔气体常数；T 为热力学温度；p_{eq} 为平衡压，通常取 PCI 曲线平台中点对应的压力值作为氢化物的脱氢平衡压。本研究中选取 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金脱氢平台中点对应的压力值作为平衡压，利用 vant' Hoff 方程计算出其脱氢反应焓变(ΔH)和熵变(ΔS)分别为(65.2±0.8) kJ/mol 和(121.8±1.7) J/(K·mol)。用同样的方法计算纯 Mg、$Mg_{0.98}In_{0.02}$ 和 $Mg_{0.95}In_{0.05}$ 固溶体合金的脱氢反应焓变和熵变列于表 2 中。从表 2 可见，本实验中得到纯 Mg 的脱氢反应焓变和熵变分别为(77.9±0.3) kJ/mol 和(138.9±0.6) J/(K·mol)，大于文献[13]中报道的(74.06±0.42) kJ/mol 和(133.4±0.7) J/(K·mol)，误差主要来源于对平衡压的判断和温度的准确测定。文献中 Mg 的颗粒尺寸为 7~8 nm 左右，具有较好的动力学性能，脱氢反应容易达到平衡。而本研究中普通球磨后 Mg 的颗粒尺寸为毫米级，其动力学性能较差。因此脱氢达到平衡所需时间更长，特别是在较低的温度下难于达到真实的平衡，从而导致计算所用的平衡压小于真实的平衡压，造成反应焓偏高。此外，Mg 的颗粒尺寸较大，受动力学性能的影响，导致 Mg 难于完全氢化生成 MgH_2，使所测纯 Mg 的储氢量明显小于其理论储氢量。

表 2　不同 In 含量 Mg(In)固溶体和纯 Mg 的脱氢反应焓及熵变

Table 2　Dehydriding enthalpy and entropy change of Mg(In) solid solutions with different In contents and pure Mg

Mg(In) solid solution	Enthalpy change, ΔH/(kJ·mol^{-1})	Entropy change, ΔS/(J·K^{-1}·mol^{-1})	Hydrogen capacity/%
$Mg_{0.9}In_{0.1}$	65.2±0.8	121.8±1.7	4.21
$Mg_{0.95}In_{0.05}$	68.1±0.2	125.5±0.4	5.28
$Mg_{0.98}In_{0.02}$	69.6±0.7	126.0±1.3	6.43
Pure Mg[9]	77.9±0.3	138.9±0.6	6.50
Pure Mg[13]	74.06±0.42	133.4±0.7	–

表 2 中 $Mg_{0.98}In_{0.02}$、$Mg_{0.95}In_{0.05}$ 和 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金的脱氢反应焓均小于纯 Mg 的脱氢反应焓，并且随着 In 含量增加，固溶体合金的脱氢反应焓呈明显减小趋势，与 DSC 测试中脱氢反应热减小的结果相对应。XRD 谱分析已表明，Mg(In)固溶体氢化分解成 MgH_2 和 β 相，而脱氢过程则是 MgH_2 和 β 相反应生成 Mg(In)固溶体并释放氢气。MgH_2 与 β 相界面发生合金化，如 MgH_2-Fe 体系中 Fe 合金化导致 Mg—H 键减弱[22]，降低了 MgH_2 的热力学稳定性。因此，Mg(In)固溶体合金脱氢反应焓的降低可归因于 β 相参与下的 Mg(In)固溶体吸/脱氢可逆相变和界面合金化作用。需

要指出的是，合金脱氢反应焓变减小的同时熵变也减小。根据脱氢温度 $T=\Delta H/\Delta S$，脱氢反应熵变化(ΔS)减小将部分抵消了反应焓变化(ΔH)减小对降低脱氢温度的作用效果[9, 13]。所以，图 5 中 DSC 所测得的 $Mg_{0.95}In_{0.05}$ 和 $Mg_{0.9}In_{0.1}$ 固溶体合金的脱氢温度均高于其理论脱氢温度。合金脱氢反应熵变(ΔS)的减小，可能是由于固溶体合金氢化生成的亚稳态过渡相 β 是一种无序固溶体相，其结构熵较高。另外，氢原子的存在使 β 相与 MgH_2 之间的界面熵增加。这两方面的原因使 MgH_2-β 体系的熵增加，从而导致脱氢反应熵变减小。

3 结论

1) Mg 和 In 的混合粉末球磨过程中先形成金属间化合物 Mg_xIn_y，随后金属间化合物 Mg_xIn_y 发生分解，最终与剩余的 Mg 反应生成 Mg(In)固溶体。In 固溶到 Mg 晶格中形成固溶体的晶格常数减小。

2) Mg(In)固溶体在高温下氢化分解成 MgH_2 和高温相 β，脱氢后可逆地回到 Mg(In)固溶体。高温相 β 降温过程中转变为金属间化合物 Mg_xIn_y。但 β 相更有利于促进 MgH_2 分解生成 Mg(In)固溶体。

3) β 相参与下的 Mg(In)固溶体吸/脱氢可逆相变及界面合金化能有效降低 MgH_2 的脱氢反应焓，从而降低 MgH_2 的脱氢温度，提高脱氢平台压。同时 β 相还能加速 MgH_2 分解，显著地提高脱氢动力学性能，减小合金的吸/脱氢滞后。并且 In 含量越高，越有利 Mg(In)固溶体脱氢反应焓降低，且动力学性能提高越明显。

REFERENCES

[1] SCHLAPBACH L, ZÜTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. Nature, 2001, 414: 353−358.

[2] CHEN P, ZHU M. Recent progress in hydrogen storage[J]. Mater Today, 2008, 11: 36−43.

[3] LIANG G, BOILY S, HUOT J, van NESTE A, SCHULZ R. Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the Mg-Ni system[J]. J Alloys Compd, 1998, 267: 1−2.

[4] ZHONG H C, WANG H, LIU J W, SUN D L, ZHU M. Altered desorption enthalpy of MgH_2 by the reversible formation of Mg(In) solid solution[J]. Scripta Mater, 2011, 65: 285−287.

[5] LI W Y, LI C S, MA H, CHEN J. Magnesium nanowires: Enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129: 6710−6711.

[6] FAN X L, XIAO X Z, CHEN L X, WANG X H, LI S Q, GE H W, WANG Q D. High catalytic efficiency of amorphous TiB_2 and NbB_2 nanoparticles for hydrogen storage using the $2LiBH_4$-MgH_2 system[J]. J Mater Chem A, 2013, 1: 11368−11375.

[7] VAJO J J, MERTENS F, AHN C C, BOWMAN T R, FULTZ B. Altering hydrogen storage properties by hydride destabilization through alloy formation: LiH and MgH_2 destabilized with Si[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 13977−13983.

[8] KOU H Q, XIAO X Z, CHEN L X, LI S Q, WANG Q D. Formation mechanism of MgB_2 in $2LiBH_4$+MgH_2 system for reversible hydrogen storage[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2011, 21: 1040−1046.

[9] ZHONG H C, WANG H, OUYANG L Z, ZHU M. Microstructure and hydrogen storage properties of Mg-Sn nanocomposite by mechanical milling[J]. J Alloys Compd, 2011, 59: 4268−4272.

[10] PHETSINORATH S, ZOU J X, ZENG X Q, SUN H Q, DING W J. Preparation and hydrogen storage properties of ultrafine pure Mg and Mg-Ti particles[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 1849−1854.

[11] 张羊换, 张国芳, 李 霞, 侯忠辉, 任慧平, 赵栋梁. 快淬 Mg_2Ni 型合金的结构及贮氢动力学[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(6): 2101−2107.
ZHANG Yang-huan, ZHANG Guo-fang, LI Xia, HOU Zhong-hui, REN Hui-ping, ZHAO Dong-liang. Structure and hydrogen storage kinetics of as-spun Mg_2Ni-type alloys[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(6): 2101−2107.

[12] JEON K J, MOON H R, RUMINSKI A M，JIANG B, KISIELOWSKI C, BARDHAN R, URHAN J J. Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts[J]. Nature Mater, 2011, 10: 286−290.

[13] PASKEVICIUS M, SHEPPARD D A, BUCKLEY C E. Thermodynamic changes in mechanochemically synthesized magnesium hydride nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 5077−5083.

[14] REILLY J J, WISWALL R H. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4[J]. Inorg Chem, 1968, 7: 2254−2256.

[15] CRIVELLO J C, NOBUKI T, KUJI T. Improvement of Mg-Al alloys for hydrogen storage applications[J]. Int J Hydro Energy, 2009, 34: 1937−1943.

[16] PINKERTON F E, MEYER M S, MEISNER G P, BALOGH M P, VAJO J J. Phase boundaries and reversibility of $LiBH_4$/MgH_2 hydrogen storage material[J]. J Phys Chem C, 2007, 111:

12881−12885.

[17] SI T Z, LIU Y F, ZHANG Q A. Hydrogen storage properties of the supersaturated $Mg_{12}YNi$ solid solution[J]. J Alloys Compd, 2010, 507: 489−493.

[18] ZHOU C S, ZAK FANG Z G, LU J, ZHANG X Y. Thermodynamic and kinetic destabilization of magnesium hydride using Mg-In solid solution alloys[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(30): 10982−10985.

[19] IZUMI F, IKEDA T. A Rietveld-analysis program RIETAN-98 and its applications to zeolites[J]. Mater Sci Forum, 2000, 198: 321−324.

[20] PASQUINI L, CALLINI E, PISCOPIELLO E, MONTONE A, VITTORI ANTISARI M, BONETTI E. Metal-hydride transformation kinetics in Mg nanoparticles[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94: 041918−041921.

[21] 彭书科, 肖学章, 杭州明, 吴　凡, 李长旭, 李寿权, 陈立新. Mg+10%Ni_2P 储氢材料的相结构和吸/脱氢性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40: 1387−1391.
PENG Shu-ke, XIAO Xue-zhang, HANG Zhou-ming, WU Fan, LI Chang-xu, LI Shou-quan, CHEN Li-xin. Phase-structure and hydrogen storage behaviors of Mg+10%Ni_2P composite prepared by reactive ball-milling[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40: 1387−1391.

[22] 周惦武, 张　健, 彭　平, 刘金水. 球磨条件下 Fe 合金化改善MgH_2体系性能的机理[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2233−2244.
ZHOU Dian-wu, ZHANG Jian, PENG Ping, LIU Jin-shui. Mechanism of improved properties of MgH_2 systems with ball milling and iron addition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(12): 2233−2244.

(编辑　陈卫萍)